

PAT-NO: JP02000277127A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000277127 A

TITLE: SEPARATOR FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE  
THEREOF

PUBN-DATE: October 6, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOJIMA, SHUICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMOE ENGINEERING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11081265

APPL-DATE: March 25, 1999

INT-CL (IPC): H01M008/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a fuel cell well shaped and excellent in sealability having highly physical strength, hardly impairable conductivity and a groove part of smooth surface contributing to the flow of a fluid.

SOLUTION: In this separator for a fuel cell formed with a groove part 41 by pressing an expanded graphite sheet, a ratio of a width (L) of an opening of the groove part 41 to a depth (H) of the groove part 41 is 0.9 to 4.0. The groove part 41 is manufactured by using a mold making an angle of a side surface 43 and a bottom surface 42 of the groove part 41 is greater than 90°; and smaller than 120°.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-277127

(P2000-277127A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

テームコード (参考)

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願平11-81265

(22) 出願日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

(71) 出願人 591162022

巴工業株式会社

東京都中央区日本橋3丁目9番2号

(72) 発明者 小島 秀一

東京都中央区日本橋三丁目9番2号第二丸

善ビルディング巴工業株式会社内

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

Fターム (参考) 5H026 AA06 BB02 CC03 CX04 EE06

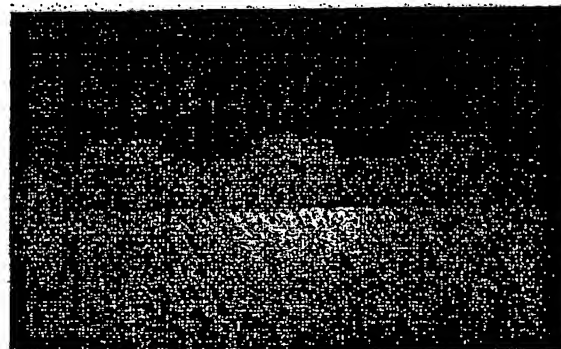
EE18 HH00 HH03 HH05 HH09

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成してなる燃料電池用セパレータは成形性及び離型性が悪いので実用化に問題がある。

【解決手段】 膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成してなる燃料電池用セパレータにおいて、該溝部の開口部の幅 (L) と該溝部の深さ (H) の比 (L/H) が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて製造されたことを特徴とする燃料電池用セパレータ。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成してなる燃料電池用セパレータにおいて、該溝部の開口部の幅（L）と該溝部の深さ（H）の比（L/H）が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて製造されたことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 フェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートを圧縮成型し、流体が通る溝部を形成した後、焼成して得た燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 前記黒鉛シートとしてフェノール樹脂を含浸させたものを用い、次いで該溝部の開口部の幅（L）と該溝部の深さ（H）の比（L/H）が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて製造されたことを特徴とする請求項2記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 前記圧縮成型において、プレス板を所定の成形位置に到達する前に、1回以上、所定の時間停止した後さらに所定の位置まで進めるか、或いはプレス圧による加圧速度を200kg/cm<sup>2</sup>/秒以下の速度にすることを特徴とする請求項2又は3記載の燃料電池用セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用セパレータの改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池の基本的な構造は、図1に示したように、水素イオン（プロトン）のみを透過できる電解質膜1と、その水素側の面に白金触媒の酸化触媒を含有する負電極2を設け、酸素側の面には正電極（図示せず）を設け、溝部を有するセパレータ3、4を設けた単位構造を、多数重畳させたものであり、セパレータを導電性の炭素質構造とすることにより、水素側のセパレータ3は水素極（負極）及び酸素側のセパレータ4は酸素極とする。セパレータ3の電解質膜1に接する側の溝部に水素（又はメタノール、ヒドラジン等の水素源）を、セパレータ4の電解質膜1に接する側の溝部に酸素（又は空気等の酸素源）をそれぞれ流し、触媒作用により負極側で水素を分解して電子とプロトンを発生させる。発生したプロトンは電解質膜1を通して拡散して正極側で電子及び酸素と結合し水を生じる。このようにして正・負極間で直接電力が取り出せる燃料電池が構成される。実際の燃料電池は上記の構造のユニットを所望の容量まで多数積層しケースに収納したものである。

【0003】従来から膨張黒鉛を加圧成形した燃料電池用セパレータに使用する試みは数多くあり、例えば特開昭61-7570号、同61-7571号、PCT公開

WO95/16287号、特開平10-125337号等がある。実際の構造は、図2に示したように、電解質膜（図示せず）に接する面にセパレータ10の少なくとも一方の面に水素又は酸素を流す蛇行状の溝部9を形成し、入口部8に水素又は酸素等の流体を流し、出口13から排出させる。このようなセパレータが満足すべき条件には、溝部を流れる流体に対する抵抗が低いこと、流体の流れが全体的に均一であること、特性が経時変化しないこと、電気抵抗が低いこと等である。又機械的な要件としては高精度の加工ができること、寸法安定性があること、機械的な強度が高いこと等である。膨張黒鉛を加圧成形して得た燃料電池用セパレータは従来の黒鉛製のセパレータに比較して振動等によって容易には破壊されない柔軟性を有するので従来から数多くの研究がなされているが、以下に述べるように未だ十分に実用的ではない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】図3に示すように、膨張黒鉛シート11は層状構造をなし層間に空隙12があるために圧縮時復元力を有し、離型性が悪く、また剥離しやすい。そのため成型時に使用する金型から黒鉛シートが外れにくく剥離して金型に付着し、そのため溝部の平滑性が損なわれて水素又は酸素等の流体の円滑な流れが阻害される。また、膨張黒鉛シート11は層状構造をなし層間に空隙12があるために加圧成形をしても、また、層間に残留している空気が使用中に漏れたり、使用中に液体を吸収したりして特性に問題を生じた。また、製品中に残留する空気や侵入する液体が高温下では膨張してセパレータを変形したり、或いは低温下では氷結して破壊を生じたりする不都合があった。本発明は上記の問題点を解決することを目的とするものである。すなわち、成形性が良く、密閉性に優れ、物理的強度が高く、電導性が損われず、流体の流れに寄与する表面平滑性の高い溝部を有する、燃料電池用セパレータを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の燃料電池用セパレータは、膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成してなり、該溝部の開口部の幅（L）と該溝部の深さ（H）の比（L/H）が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて製造されたことを特徴とする。また本発明はフェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートを圧縮成型し、流体が通る溝部を形成した後、焼成して得た燃料電池用セパレータを提供する。好ましくは、本発明の燃料電池用セパレータはフェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成し流体が通る溝部を形成した後、焼成して得られ、圧縮成型は該溝部の開口部の幅（L）と該溝部の深さ（H）の比（L/H）

が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて行われたことを特徴とする。好ましくは、本発明は、前記圧縮成型において、プレス板を所定の成形位置に到達する前に、1回以上、所定の時間停止した後さらに所定の位置まで進めるか、或いはプレス圧による加圧速度を200kg/cm<sup>2</sup>/秒以下の速度にすることを特徴とする。

#### 【0006】

【作用】本発明によると、膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成してなり、該溝部の開口部の幅(L)と該溝部の深さ(H)の比(L/H)が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いて製造したので、十分なL/H比と溝角度とにより十分な離型性を保持しつつ十分な深さと平滑性を有する溝部を形成でき、得られる燃料電池用セパレータの流路抵抗を下げ且つ十分な流量を可能にする。また、フェノール樹脂を含浸させさらに炭化させることにより、膨張黒鉛シートは加工性が良くなり、形成すべき溝部に対応する表面凹凸形状を有する金型を使用して加圧成形を行う際に膨張黒鉛シートの金型への付着が無く、平滑性に優れた溝部が形成でき、気液に対する不透性が増し、実用的な電気伝導性が維持され、機械的な強度が増し、寸法安定性が得られる。また特にフェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートとして上記の金型の数値限定を使用すると、一層優れた特性の燃料電池用セパレータが提供できる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明では膨張黒鉛シート、好ましくはフェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートを使用する。膨張黒鉛シートは市販されており、例えば先に挙げた特開昭61-7570号、特開昭61-7571号、特開平10-125337号等に記載されている。フェノール樹脂を使用する場合にはこのような市販の膨張黒鉛シートにフェノール樹脂を含浸させることができる。又フェノールを含浸させた膨張黒鉛シートは自動車のシリンダーのシール用として市販されているのでこれを転用することができる(GRAFOIL-ユカー・カーボン社の商品名)。フェノール樹脂の膨張黒鉛シートに対する割合は、膨張黒鉛シートの空隙率と所望する特性に応じて実験的に決定できる。

【0008】フェノール樹脂を含浸しない膨張黒鉛シートに直接圧縮成型によって溝部を形成するには、上に説明したように、膨張黒鉛シートの復元性及び剥離性のために、金型の溝形状を厳密に制御する必要がある。すなわち、溝部の開口部の幅(L)と該溝部の深さ(H)の比(L/H)が0.9以上4.0以下であり、なおかつ該溝部の側面と底面のなす角度が90度よりも大きく120度よりも小さくなるような成形金型を用いる必要が

ある。なお、セパレータ自体の溝の寸法限定はセパレータの復元性のために困難である一方、金型の溝の寸法規定は容易であるのでこれによった。つまり実際にはHは溝部を形成するための金型台形突起部の高さでありLは金型台形突起部の底辺の寸法である。各コーナーが丸みを有する場合には角度は台形突起部の底辺と斜辺の変曲部の勾配とのなす角度で定義する。ここにL/H比の下限値0.9は黒鉛の剥離が生じないで離型できる限界値である。上限値4.0は溝密度が低下するが断面積が増える利点もあるので実用的な範囲として選択した。一方、溝角度の下限は黒鉛を剥離しないで離型できる限界であり、成形性からは大きいほど好ましいが、余り大きいと溝密度が低下するだけでなく、鋭角部の流体の流れが阻害される。L/H比が0.9に近い値が選択される場合には、角度は大き目に選択し、L/H比がある程度大きい値になると角度は90°近くに設定することが好ましい。角度を付けると離型性が上がり横方向の応力が出るのでより均一な成形が可能となる。実際には92度以上で効果が目立ってくる。得られるセパレータの構成を図6に示す。41は溝部、42は溝部の底面、43は溝の側面である。44は溝部の深さでありHに対応する。45は側面の角度であり金型で規定される角度に対応するが、一般に膨張黒鉛シートの部分的な復元性により金型における角度とは必ずしも同一とならない。

【0009】また、フェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートは加工性が良く、形成すべき溝部に対応する表面凹凸形状を有する金型を使用して加圧成形を行うと金型の表面に良くなじみ、次いで離型する際に膨張黒鉛シートが金型へ付着して剥離する現象が無く、平滑性に優れた溝部が形成できるので、金型の消寸法に余り拘泥する必要がないことが分かった。図3について説明したように、従来の膨張黒鉛シートは空隙12を有するが、本発明では膨張黒鉛シートにフェノール樹脂を含浸させて空隙12を樹脂22で置換させる。フェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートは、成形金型により所望の形状と寸法に加圧成形され、図5のようにフェノール32を含浸した膨張黒鉛シートの成形体31を得る。フェノール樹脂で少なくとも一部の空隙が置換されているため、加圧成型時に弾性が減少し加圧後の復元による金型からの剥離性が向上し、滑らかな成形面が得られる。この態様では金型の溝のL/H値、角度はいずれも下限値近傍で使用できることが分かった。このため溝を深くして溝部の断面積を増大し、且つ溝密度を増やすことが可能となる。

【0010】フェノールを含浸しない成形品をそれ自体で完成品とする。一方、フェノールを含浸した成形体は次に焼成されて図7のような燃料電池用のセパレータとなる。一般に燃料電池の単位は多層に積層される関係上、膨張黒鉛セパレータの両面に多数の溝部又は蛇行状の溝部41とそれらを隔てる凸部40が形成される。流

体を膨張黒鉛シートの全面に均一に分布させるにはできるだけ溝部の密度を上げる方がよいが、あまり密度が大きいと溝部の幅が減少して断面積が減じ流動抵抗が増大する。溝部の幅が制限される場合には溝部の深さをできるだけ深くした方がよいが、加圧成型時に溝部と凸部の密度差が大きくなりまた金型による加圧成形が困難となる。

【0011】加圧成形の工程では、フェノール樹脂を含浸させた、または含浸させない膨張黒鉛シートを圧縮成型して膨張黒鉛シートの表面に流体が通る溝部を形成する。もしも膨張黒鉛シートが0.9以下の低密度ならば、成形圧力は段階的または連続的に上昇する圧縮圧力を印加することが好ましい。これは膨張黒鉛シート中に未だ残留している空気層を除くためであり、また成形後の密度の不均一性を改善するためである。段階的加圧または低速加圧は200kg/cm<sup>2</sup>/秒以下にする。例えばこの速度で3秒間かけて所定の金型位置にもたらし、より高密度の膨張黒鉛シートの場合には所望の圧力例えば200~800kg/cm<sup>2</sup>に短時間で加圧して良い。

【0012】次いで、成形後焼成を行うことによりフェノール樹脂が炭化し、電気伝導性が向上し、強度の点で勝る燃料電池用セバレータが得られる。焼成温度はフェノール樹脂が炭化するに十分な230~300℃程度でよい。

#### 【0013】

【実施例】実施例1A、1B、比較例1

L/H比及び側面角度の成形性に及ぼす効果を実証するため、以下の3例を比較して成形実験を行い、結果を顕微鏡写真で観察した。表1に示す材料、金型、圧縮成形条件を使用して、セバレータを製造した。この例では成形性を試験したので試料は全て圧縮成形直後のものを検査した。なお、比較例1は実施例1、2と同様に厚さ

3.2mmのシートで実験を行ったが、離型性が悪く比較しうる試料を得ることができなかったので、やむを得ず厚さ5.2mmのシートを使用した。図8~9から分かるように、比較例1では山部のバリ及び部分剥離が多数発生しており、これらの部分は燃料電池用セバレータとして用いたとき、流体の流れの抵抗となるばかりでなく、徐々に損傷が進行し、セバレータ自体の破壊または剥離物が流体の流路の特定箇所に集積して、更に流れの抵抗を大きくしたり閉塞を起こすこともあり得るので燃料電池用セバレータとしてきわめて好ましくない。図10~11から分かるように、実施例1Aは表面が比較的平滑である。比較例1では成型物内部に亀裂が入っているのでシール性が悪いが、実施例1Aでは成型物内部に空隙が認められるものの、それらは互いに独立しており、シール性に悪影響を及ぼさないものと推定される。より詳しくいうと、気体シール性について検討すると、膨張黒鉛は鱗片状結晶が面方向に配向しているため面と垂直方向のシール性はきわめて良好であるのに対し、平行方向にはきわめて悪い。燃料電池用セバレータは電解質層と交互に積層される。1層内を通り抜けた流体はセバレータ層の設けられた孔を通して別の層に導かれる。このような孔の部分ではセバレータの面と平行な方向に流体が漏れやすいので、比較例1のように多数の亀裂や凹凸が存在すると燃料電池用セバレータとして使用することはできない。更に、実施例1Bは、図12~13から分かるように、フェノール含浸膨張黒鉛を用いて実施例1Aと同一条件で成形したものであり、実施例1Aと比較すると格段に成形性、離型性が向上し、断面における空隙もないので、燃料電池用セバレータとして好適である。

【0014】

【表1】

	比較例1	実施例1A	実施例1B
材料	膨張黒鉛	膨張黒鉛	フェノール含浸黒鉛
密度 (g/cc)	0.70	0.70	0.76
シート厚さ (mm)	5.2	3.2	3.3
圧縮成型条件			
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	300	300	300
時間 (秒)	20	20	20
その他	1段階 (1秒)	1段階 (1秒)	1段階 (1秒)
金型条件			
L (mm)	0.45	1.5	1.5
H (mm)	0.5	0.5	0.5
L/H	0.9	3.0	3.0
角度 (度)	90	95	95
解圧後のシート厚さ (mm)	2.25	1.56	1.55
焼成	なし	なし	なし
結果	図8、図9	図10、図11	図12、図13
成形性 (表面写真)	不良	良好	優秀
(断面写真)	不良	良好	優秀

【0015】図8～13から分かるように、L/H比が0.9と小さく且つ角度が90°の比較例1の場合には離型性が悪く、溝部の表面が平滑にならない。これに対して実施例1Aでは形状の面では十分に金型になじまず成形性が不十分であるが、十分に平滑な表面を有する溝部が得られた。更に実施例1Bではフェノール樹脂を含

【0016】実施例2A～2D

これらの例はシール性を試験する。試料を表2の条件で加圧圧縮し、約1mm厚のシート状物を作成し、これを打ち抜き加工で外径50mm、内径30mmのワッシャ\*

\*一状試験片を作製した。フェノール含浸のものは更に表2の条件で焼成した。試験機としてアルカテル (Alcatel) 社製のヘリウムディテクターASM-181Tを用い、試験片を100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で保持し、内側にヘリウムを2.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力で供給し、試験片内部から外部へ漏洩したヘリウム量を測定した。表2から分かるように膨張黒鉛単独の場合よりもフェノールを含浸した方が格段にシール性がよい。従って、膨張黒鉛からセパレートシートを構成するよりもフェノール含浸膨張黒鉛からセパレートシートを構成する方がよいことが明らかである。

【0017】

【表2】

	実施例2A	実施例2B	実施例2C	実施例2D
材料	フェノール含浸	膨張黒鉛	フェノール含浸	膨張黒鉛
密度(g/cc)	1.1	1.1	0.4	0.4
厚さ(mm)	1.66	1.64	2.55	2.50
圧縮成型				
1段階				
圧力(kg/cm)	300	300	80	300
時間(秒)	20	20	10	20
2段階				
圧力(kg/cm)	—	—	300	—
時間(秒)	—	—	10	—
成形後の厚さ	1.010	1.007	1.011	0.993
焼成				
温度・時間	150°・3時間	なし	150°・3時間	なし
温度・時間	265°・7時間		265°・7時間	
結果				
漏洩量	1.3	31.0	1.2	30.0
$\times 10^6 \text{ atm. cc/sec}$				

## 【0018】

【発明の効果】以上のように、本発明によると、膨張黒鉛シートを圧縮成型によって溝部を形成する際に溝部の開口部の幅(L)と該溝の深さ(H)の比(L・H)を所定位置に定め、かつ該溝部の側面と底面のなす角度を適切に調整することにより、十分な離型性を保持しつつ十分な深さと平滑性を有する溝部を形成でき、得られる燃料電池用セパレータの流路抵抗を下げ且つ十分な流量を可能にする。また、フェノール樹脂を含浸させた膨張黒鉛シートは加工性が良く、形成すべき溝部に対応する表面凹凸形状を有する金型を使用して加圧成型を行う際に膨張黒鉛シートのカ型への付着がなく、平滑性に優れた溝部が形成できる。さらに、焼成によりフェノール樹脂を炭化することにより、電気伝導性が向上し、機械的な強度が増し、寸法安定性が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

- 【図1】燃料電池の構造を示す概念図である。  
 【図2】燃料電池に使用するセパレータの例を示す正面図である。  
 【図3】従来の膨張黒鉛シートの断面模式図である。  
 【図4】本発明で使用するフェノール樹脂を含浸した膨張黒鉛シートの断面模式図である。  
 【図5】本発明の加圧成型後のフェノール樹脂を含浸した膨張黒鉛シートの断面模式図である。  
 【図6】本発明の加圧成型時及び完成されたセパレータの寸法・形状を示す断面模式図である。  
 【図7】本発明の燃料電池用セパレータの要部の斜視図\* 50

\*である。

【図8】比較例の燃料電池用セパレータの表面顕微鏡写真である。

【図9】比較例の燃料電池用セパレータの断面顕微鏡写真である。

【図10】実施例の燃料電池用セパレータの表面顕微鏡写真である。

【図11】図10の燃料電池用セパレータの断面顕微鏡写真である。

【図12】他の実施例の燃料電池用セパレータの表面顕微鏡写真である。

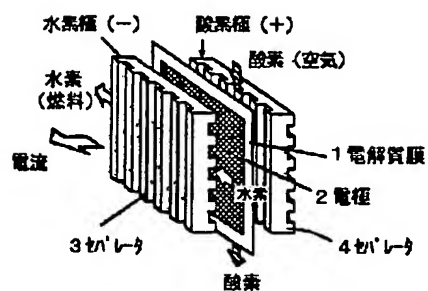
【図13】図12の燃料電池用セパレータの断面顕微鏡写真である。

## 【符号の説明】

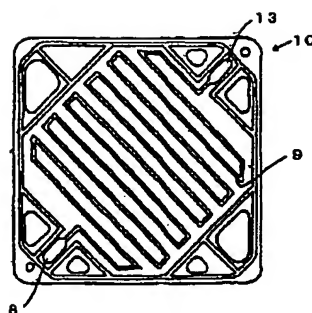
- 11 膨張黒鉛シート  
 12 空隙  
 21 フェノール樹脂を含浸した膨張黒鉛シート  
 22 フェノール樹脂  
 31 加圧成形したフェノール樹脂含浸膨張黒鉛シート  
 32 フェノール樹脂  
 40 凸部  
 41 溝部  
 42 底面  
 43 側面  
 44 溝部の深さ  
 45 側面の角度



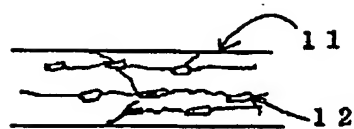
【図1】



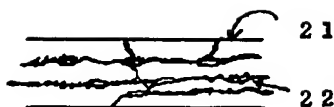
【図2】



【図3】



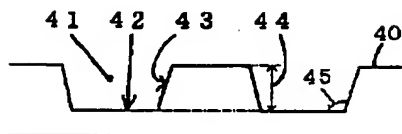
【図4】



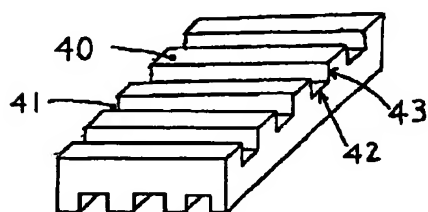
【図5】



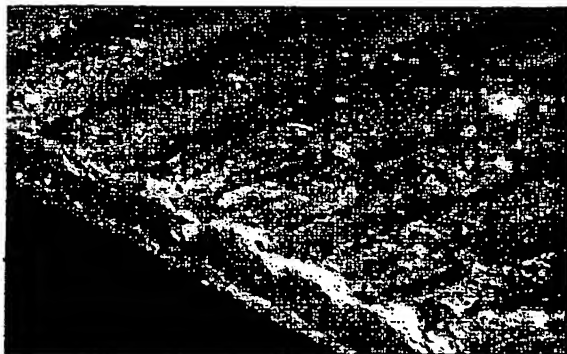
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

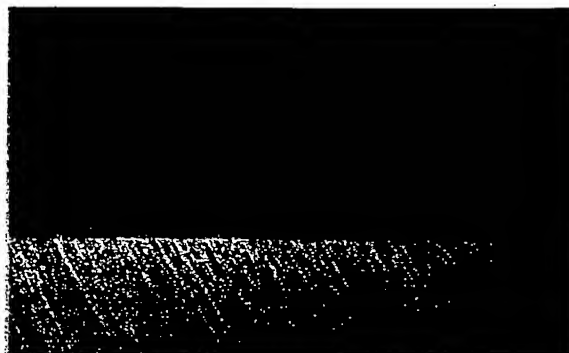


BEST AVAILABLE COPY

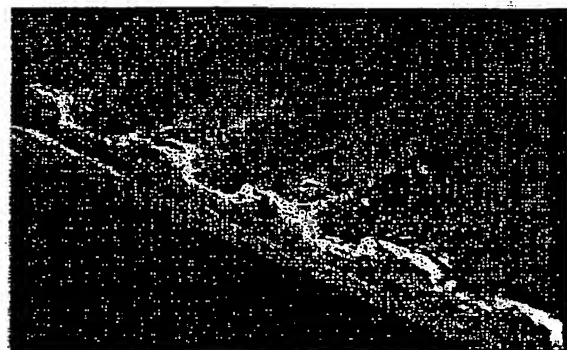
【図10】



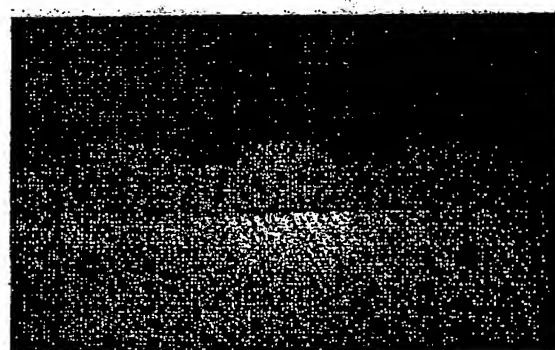
【図11】



【図12】



【図13】



BEST AVAILABLE COPY